

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-156211

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B05D 5/04
B05D 7/04
B05D 7/24
B05D 7/24

(21)Application number : 08-271732

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1996

(72)Inventor : KOBAYASHI TAKASHI
NOMURA TATSUYA

(30)Priority

Priority number : 07282496 Priority date : 04.10.1995 Priority country : JP

(54) INK JET RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet capable of forming an image by ink jet recording, having high transparency, not generating the strike-through of ink when an ink image is formed and not generating the blur of ink under a high humidity condition.

SOLUTION: A recording sheet consists of a transparent support and the colorant receiving layer provided thereon. The colorant receiving layer consists of fine particles with an average particle size of 200nm of a crosslinked polymer and a water-soluble resin and the transmissivity of the recording sheet is set to 80% or more. An ink jet recording sheet uses a high gloss opaque support undercoat layer in place of the transparent support and has glossiness of 70% or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M	5/00		B 4 1 M	5/00 B
B 0 5 D	5/04		B 0 5 D	5/04
	7/04			7/04
	7/24	3 0 1		7/24 3 0 1 C
		3 0 3		3 0 3 E
審査請求 未請求 請求項の数6 F D （全 11 頁）				
(21)出願番号	特願平8－271732		(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成8年(1996)9月20日		(72)発明者	小林 孝史 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7－282496		(72)発明者	野村 達也 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
(32)優先日	平7(1995)10月4日		(74)代理人	弁理士 柳川 泰男
(33)優先権主張国	日本（J P）			

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57)【要約】
【課題】 本発明はインクジェット記録により画像を形成することができ、高い透明性を有し、インキ画像を形成した場合にインキ写りの発生も、高湿下でのインキ滲みの発生も見られないインクジェット記録用シートを提供する。
【解決手段】 透明支持体およびその上に設けられた色材受容層からなる記録用シートであって、該色材受容層が平均粒子径が200nm以下の架橋されたポリマー微粒子と水溶性樹脂とからなり、かつ該記録用シートの透過率が80%以上であるインクジェット記録用シート；及び透明支持体の代わりに高光沢の不透明支持体下塗層を用い、70%以上の光沢度を有するインクジェット記録用シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体およびその上に設けられた色材受容層からなる記録用シートであって、該色材受容層が平均粒子径が200nm以下の架橋されたポリマー微粒子と水溶性樹脂とからなり、かつ該記録用シートの透過率が80%以上であることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項2】 該架橋されたポリマー微粒子が、アニオン性又はカチオン性である請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】 該水溶性樹脂が、架橋されている請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】 高光沢の表面を有する不透明支持体およびその上に設けられた色材受容層からなる記録用シートであって、該色材受容層が平均粒子径が200nm以下の架橋されたポリマー微粒子と水溶性樹脂とからなり、かつ該記録用シートの光沢度が70%以上であることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項5】 該架橋されたポリマー微粒子が、アニオン性又はカチオン性である請求項4に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項6】 該水溶性樹脂が、架橋されている請求項4に記載のインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録により画像シートを形成するためのインクジェット記録用シートに関する。特に、インクジェット記録により透明陽画あるいは高光沢の画像シートを形成するためのインクジェット記録用シートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、また、それぞれの情報システムに適した記録方法及び装置も開発され、採用されている。このような記録方法の中で、インキを噴射して記録するインクジェット記録、及び溶解型色材あるいは昇華型色材を用いた感熱転写記録においては、使用する装置が、軽量かつコンパクト化され、騒音もなく、操作性、保守性にも優れたものとなっている。さらに、インクジェット記録で使用する装置はカラー化も容易であることから、最近広く使用されている。

【0003】インクジェット記録方式は各種の方式が開発されているが、物性的には大きく分けて水溶性色素を含む色素溶液（水性インク）を用いる方法、及び油性色素を含む色素溶液（油性インク）を用いる方法、そして色素を含有した低融点固形ワックス（ワックスインク）を熱溶解させて用いる方法の三種がある。主流は水性インクを使用するタイプである。何れにしてもインクジェット記録用シート上に液状の微粒滴を吐出させて画像を形成する方法である。

【0004】上記のインクジェット記録による画像の形成は、通常の紙に行なわれるほか、次のような用途では、透明シートを使用する必要がある、多くは表面に色材受容（吸収）層を設けた透明フィルムを用いて、上記のように画像形成して記録シートを作成する。例えば、会議等でスライドに代わり使用される機会が増えているOHPフィルム、印刷ポスターや表示板の代わりに使用される機会が増えているバックライトディスプレイ用フィルム、及び第二原図用フィルム等を挙げることができる。またインクジェット記録用シートに画像を形成したハードコピーは、精細な画像を有すると共に、通常の紙に形成されたもの以上の高い光沢度も要求される場合がある。即ち、ハードコピーの理想である銀塩写真を考えた場合、高い光沢度は達成すべき重要な課題である。

【0005】従って、インクジェット記録においては、精細な画像を得る上で液状インクを早く吸収し、インク写り性が良好で、インク滲み等が発生しない色材受容層、さらに上記のような透明陽画あるいは高光沢の画像シートを形成するには、透明性の高い色材受容層が要求される。従来の樹脂を主成分とする色材受容層は透明性に優れているが、インクにより膨潤あるいは溶解して粘着性を帯び易いので、インク写り性（印字されたインク画像に紙を押し当てた時に紙に転写されるインクの濃度の程度）が良好とは言えない。

【0006】例えば、インクジェット記録の場合、特開昭56-80489号公報には溶解性又は膨潤性物質の使用が提案され、また多数のポリマー系（ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリエチレンオキサイド（PEO）、カルボキシメチルセルロース（CMC））が提案されている。しかしながら、このようなポリマーの色材受容層は透明性には優れているが、インク吸収性、インク写り性は満足できるものではない。即ち、このような色材受容層は、上記ポリマーの親水性基あるいは解離性基による水性インクの浸透効果を利用したものであり、膜を厚くした場合でも十分なインク吸収性が充分とは言えず、当然インク写り性も満足できるものではない。特開平3-104683号公報には、色材受容層の材料に架橋されたポリビニルピロリドンを使用することが提案されている。このような色材受容層を用いることによりインク写り性は幾分改善されるが、満足できるものではない。即ち、架橋が進み過ぎるとインク吸収性は低下し、インク写り性も悪化する。

【0007】上記インク吸収性、インク写り性を改善するため、透明支持体とその上に設けられたコロイダルシリカと水溶性樹脂の透明層からなる記録用シートが提案されている。上記透明層は、空隙率が大きくないため、記録用シートはインク吸収性については改善されているが充分とは言えず、当然インク写り性も問題がある。また、擬ベーマイト微粒子から形成された細孔を有する色

材受容層を具備した記録用シートが開示されている。この記録用シートはインク吸収性、インク写り性は向上するものの、屈折率が高く十分に高い透明度が得られない。また、特公昭61-53598号公報には、支持体と、その上に設けられた合成シリカ、屈折率1.44~1.55の微粒子及び水溶性樹脂からなる透明層からなる記録用シートが開示されている。合成シリカは、通常10nmを超える一次粒子径を有し、更に二次粒子は数100nmの粒径となる。このような二次粒子は、光を散乱し易く、従ってこのような粒子を含む記録用シートは、十分に高い光線透過率を示さない。

【0008】一方、特公昭62-11678号公報には、特定の塩基性ラテックスポリマーを用いた、インク吸収性が優れ且つインク保持性にも優れたインクジェット記録用シートが開示されている。この塩基性ラテックスポリマーは、第3級アミノ基又は第4級アンモニウム基を有するモノマー、2個以上のエチレン性不飽和基を含むモノマー及びこれら以外のモノマーから得られるものである。この塩基性ラテックスポリマーを含む色材受容層は、上記インク吸収性等は優れているが、粒子径が通常ラテックスの場合0.5μm前後で大きいため、十分に高い透明性が得られない。また、実施例では、通常の紙上に塩基性ラテックスポリマーを含む色材受容層を設けたシート、透明なフィルム上には塩基性ラテックスポリマーと多量の炭酸カルシウムを含む色材受容層を設けたシートが作製されており、透明性に優れたシートは開示されていない。従って、前述したOHP用シート等の透明性が要求される用途、あるいは高光沢が要求される用途に好適な記録用シートは得られていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はインクジェット記録により画像を形成することができ、高い透明性を有し、画像を形成した場合、インク写りの発生も、高湿下でのインク染みの発生も見られないインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。また本発明はインクジェット記録により画像を形成することができ、高い光沢度を有し、画像を形成した場合インク写りの発生も、高湿下でのインク染みの発生も見られないインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明支持体およびその上に設けられた色材受容層からなる記録用シートであって、該色材受容層が平均粒子径が200nm以下の架橋されたポリマー微粒子と水溶性樹脂とからなり、かつ該記録用シートの透過率が80%以上であることを特徴とするインクジェット記録用シート；及び高光沢の表面を有する不透明支持体およびその上に設けられた色材受容層からなる記録用シートであって、該色材受容層が平均粒子径が200nm以下の架橋されたポリマー微粒子と水溶性樹脂とからなり、かつ該記録用シート

の光沢度が70%以上であることを特徴とするインクジェット記録用シートにある。上記透過率は、ヘイズメーター（HGM-2DP；スガ試験機（株）製）を用い可視光の平行光線透過率を測定した値である。用いられる可視光の波長は、380~800nmである。上記光沢度は、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って測定した値である。

【0011】本発明のインクジェット記録用シートの好ましい態様は下記のとおりである。

1) 該架橋されたポリマー微粒子が、アニオン性又はカチオン性である。

2) 架橋されたポリマー微粒子が、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、スチレン及びスチレン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノマーを、分子中に炭素炭素二重結合を1個又は2個以上有する乳化剤（好ましくは2個以上有する乳化剤）を用いて乳化重合することにより得られるマイクロゲルである。

3) 架橋されたポリマー微粒子が、カチオン性である（好ましくは、カチオン性を示す基が、4級アンモニウム塩基である）。

4) 架橋されたポリマー微粒子の平均粒子径が1~100nmである。

5) 水溶性樹脂が、架橋されている。

6) 水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールである。

7) 架橋されたポリマー微粒子及び水溶性樹脂との重量比が、1:1~1:10の範囲（ポリマー微粒子：水溶性樹脂）にある。

8) 色材受容層が、さらにマット剤を0.01~5重量%含んでいる。

9) 透過率が83%以上（特に85%以上）である。

10) 400nmの光の透過率が80%以上（特に83%以上）である。

11) 光沢度が75%以上（特に80%以上）である。

12) インクジェット記録に使用されるインクが、水性インク（溶媒の50重量%以上が水のもの）である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録用シートは、透明支持体または高光沢の不透明支持体及び支持体の一方の表面に設けられた色材受容層とからなる基本構成を有する。色材受容層は支持体の両面に設けても良い。本発明のインクジェット記録用シートは、例えば下記のようにして製造することができる。本発明では、支持体としては、透明支持体あるいは高光沢の不透明支持体を使用される。透明支持体として使用できる材料としては、透明でOHPあるいはバックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐える性質を有する材料が好ましい。このような材料としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類；ニトロセルロース、セ

ルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、更にポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。これらの中で、ポリエチレンフタレートが好ましい。透明支持体の厚さは、特に制限はないが、50～200 μ mのものが取り扱い易く好ましい。また透明支持体として、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理を施したものを使用してもよい。

【0013】高光沢の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って測定することにより求められる値である。高光沢の不透明支持体の例としては、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等を使用されるバライタ紙等の高光沢の紙；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート及びセルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、更にポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムで、このフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした高光沢の（表面カレンダー処理等を行なって）フィルム、あるいは上記各種紙、上記透明プラスチックフィルムまたは白色顔料等含有プラスチックの表面に、白色顔料を含有するあるいは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体等を挙げることができる。更に、白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した炭酸カルシウム含有発泡PET）も挙げることができる。また銀塩写真用支持体として使用されているポリオレフィンコート紙（表面に白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられた紙支持体等のポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体の一種）、あるいは金属蒸着層等が設けられた特種紙等を、好適に使用することができる。特に、白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられた紙支持体、白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられたポリエステル（好ましくはPET）フィルム、白色顔料含有ポリエステルフィルムあるいは白色顔料含有発泡ポリエステルフィルムが好ましい。支持体の厚さは、特に制限はないが、50～200 μ mのものが取り扱い易く好ましい。

【0014】本発明の色材受容層は下記のように形成することができる。平均粒子径が200nm以下の架橋されたポリマー微粒子を水溶性樹脂溶液に分散した塗布液を、支持体の表面に塗布、乾燥することにより、色材受容層を形成することができる。水溶性樹脂の例としては、親水性構造単位としてヒドロキシ基を有する樹脂として、ポリビニルアルコール（PVA）、セルロース系樹脂（メチルセルロース（MC）、エチルセルロース

（EC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等）、キチン類及びデンプンを；エーテル結合を有する樹脂としてポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）及びポリビニルエーテル（PVE）を；そしてアミド基またはアミド結合を有する樹脂としてポリアクリルアミド（PAAM）およびポリビニルピロリドン（PVP）を挙げることができる。また、解離性基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩及びゼラチン類を；スルホン基を有するポリスチレンスルホン酸塩、アミノ基、イミノ基、第3アミン及び第4アンモニウム塩を有するポリアリルアミン（PAA）、ポリエチレンイミン（PEI）、エポキシ化ポリアミド（EPAM）、ポリビニルピリジン及びゼラチン類を挙げることができる。

【0015】上記水溶性樹脂は、色材受容層の耐水性を改善するために、架橋剤により架橋されることが好ましい。すなわち、水溶性樹脂と架橋されたポリマー微粒子を含有する塗布液に架橋剤を添加して、支持体に塗布し、加熱乾燥する（架橋させる）ことにより、色材受容層を形成することが好ましい。上記架橋剤としては、例えば、アルデヒド類（例、ホルムアルデヒド、グリオキサール及びグルタルアルデヒド）、N-メチロール化合物（例、ジメチロール尿素及びメチロールジメチルヒダントイン）、ジオキサン誘導体（例、2,3-ジヒドロキシジオキサン）、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物（例、カルベニウム、2-ナフタレンスルホナート、1,1-ビスピロリジノー1-クロロピリジニウム及び1-モルホリノカルボニル-3-（スルホナトアミノメチル））、活性ビニル化合物（例、1,3,5-トリクロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス（ビニルスルホン）メタン及びN,N'-メチレンビス- $[\beta$ -（ビニルスルホニル）プロピオンアミド]）、活性ハロゲン化合物（例、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジン）、イソオキサゾール類、メラミン樹脂、イソシアネート化合物及びジアアルデヒド澱粉、などを挙げることができる。これらは、単独または組み合わせて用いることができる。生産性を考慮した場合、反応活性の高いグルタルアルデヒド等のアルデヒド類またはメラミン樹脂の使用が好ましい。上記架橋剤と組み合わせて用いられる好ましい水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコールを挙げることができる。架橋剤の添加量は、水溶性樹脂に対して、0.1～20重量%が好ましく、特に0.5～15重量%が好ましい。

【0016】本発明の平均粒子径200nm以下の架橋されたポリマー微粒子は、アニオン性又はカチオン性であることが好ましい。このようなポリマー微粒子は、通常アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキル

エステル、スチレン及びスチレン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノマーを、分子中に炭素炭素二重結合を1個又は2個以上（好ましくは2個以上）有する乳化剤を用いて乳化重合することにより得ることができる。このようなポリマー微粒子としては、特開平5-254251号公報に記載されているミクロゲルを好適に使用することができる。なお、この公報には、ミクロゲルを感熱記録紙に使用することが記載されているが、感熱記録は、本発明のようにインクを記録シートに噴射することにより印字するのではなく、加熱により印

【0017】アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルの例としては、アルキルの炭素原子数が1~18の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸iso-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸iso-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアрилを挙げることができる。スチレン及びスチレン誘導体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン及びビニルトルエンを挙げることができる。

【0018】上記モノマー以外に、上記モノマーと共重合可能なモノマーを全モノマー量の50重量%以下の量で使用しても良い。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のアニオン性ビニルモノマー；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートおよび第4級アンモニウム塩を有するビニルモノマー等のカチオン性ビニルモノマー；及び（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピルおよび（メタ）アクリロイルオキシフォスフェート等のノニオン性ビニルモノマーを挙げることができる。

【0019】上記モノマーに加えて更に、架橋性ビニルモノマーを全モノマー量の5重量%以下の量で使用しても良い。例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミド、ジビニルベンゼン等の二官能性モノマー；1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン及びトリアリルイソシアヌレート等の三官能性モノマー；テトラメチロールメタンテトラアクリレート及びN, N, N', N'-テトラアリル-1, 4-ジアミノブタン等の四官能性モノマーを挙げることができる。

【0020】上記分子中に炭素炭素二重結合を1個又は2個以上有する乳化剤の、その炭素炭素二重結合の例としては、（メタ）アリル基、1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、ビニル基、イソプロペニル基

及び（メタ）アクリロイル基を挙げることができる。これらの中で（メタ）アクリロイル基が好ましい。上記乳化剤の、疎水基と共に乳化作用を示すためのカチオン性基またはアニオン性基（親水性基）を有している。カチオン性基は、インクを保持する機能が大きいので、色材受容層の耐水性が向上するので好ましい。カチオン性基またはアニオン性基（親水性基）としては、 $-COOH$ 、 $-COOM$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-N(R^1)(R^2)(R^3)$ 、 $-OH$ 、 $-PO(OM)_2$ 、 $(-O)_3P$ 、 $(-O)_2P(OH)-$ 、 $-OP(OH)_2$ 、 $-OPO(OM)_2$ 、 $(-O)_2PO(OM)$ 、 $(-O)_3PO$ 及び $-(OR)-$ 〔但し、MはNaまたはKを表わし、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル、アラルキル又はヒドロキシアルキルを表わし、そしてRはエチレンまたはプロピレンを表わす〕を挙げることができる。これらの中で、 $-N(R^1)(R^2)(R^3)$ 〔 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル又はヒドロキシアルキルを表わし、少なくとも一つの基はアルキル又はヒドロキシアルキルである〕で表されるカチオン性基が好ましい。上記乳化剤は、通常の乳化剤の役割と重合性（架橋性）モノマーの役割を担っており、したがって得られる架橋されたポリマー微粒子の表面は上記のようなカチオン性基またはアニオン性基が存在している。勿論ポリマー微粒子の内部に存在する場合もある。

【0021】乳化剤の例としては、上記炭素炭素二重結合を分子中に2個以上有するポリオキシエチレンアルキルエーテルのスルホコハク酸エステル塩、上記炭素炭素二重結合を分子中に2個以上有するポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル塩、上記炭素炭素二重結合を分子中に2個以上有するポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのスルホコハク酸塩、上記炭素炭素二重結合を分子中に2個以上有するポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩、酸性リン酸（メタ）アクリル酸エステル系分散剤、オリゴエステル（メタ）アクリレートのリン酸エステルもしくはそのアルカリ塩、及び親水性アルキレンオキシサイド基を有するポリアルキレングリコール誘導体のオリゴエステルポリ（メタ）アクリレートを挙げることができる。これらの市販されている製品としては、KAYAMER PM-2（日本化薬（株）製）、ニューフロンティアA-229E（第一工業製薬（株）製）、ニューフロンティアN-250Z（第一工業製薬（株）製）等を挙げることができる。

【0022】上記分子中に炭素炭素二重結合を2個以上有する乳化剤を使用する場合は、分子中に炭素炭素二重結合を1個有する乳化剤を全乳化剤の60重量%以下の割合で含んでも良い。また、上記分子中に炭素炭素二重結合を1個又は2個以上有する乳化剤は、通常のアニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤

を含んでいても良い。上記分子中に炭素炭素二重結合を1個または2個以上有する乳化剤の添加量は、前記全モノマー量100重量部に対して、通常1～20重量部であり、3～10重量部が好ましい。

【0023】本発明の架橋されたポリマー微粒子は、上記材料を用いて、公知の乳化重合法により得ることができる。例えば、反応容器に上記乳化剤及び水を投入し、これに前記モノマーを加えて乳化した後、ラジカル重合開始剤を加え、攪拌下に加温してモノマーを重合させることにより上記架橋されたポリマー微粒子を得ることができる。ビニルモノマーの添加は、一括滴下、分割滴下のいずれでも良い。また、このような材料の濃度は、最終的に得られる反応液（分散液）中の固形分濃度が、通常20～50重量%となるように、好ましくは30～45重量%となるように調整される。反応時のpHは3～9の範囲が好ましく、反応温度は、重合開始剤が活性化する温度であれば良く、通常40～90℃であり、50～80℃が好ましい。反応時間は通常30分～2時間である。

【0024】上記ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、水溶性のアゾ系の開始剤等の水溶性のラジカル重合開始剤；あるいは上記過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤とを組み合わせたレドックス系重合開始剤を挙げることができる。レドックス系重合開始剤が好ましい。ラジカル重合開始剤の添加量は、全モノマー量の0.05～5重量%が好ましく、特に0.1～3重量%が好ましい。また得られるポリマー微粒子を透明性の超微粒子にするため、重合促進剤として遷移金属イオンの存在下に上記重合を行なうことが好ましい。このようにして得られる上記乳化剤により架橋されたポリマー微粒子は、表面に上記乳化剤が存在しており、このため、その表面にはアニオン性基、カチオン性基（親水性基）が存在することになる。従って、インクジェットの水性インクをその表面で容易に吸着することができ、アニオン性基、カチオン性基等が有効に働くことができる。このような親水性基は、使用する乳化剤の種類、量、そして反応方法によりポリマー微粒子の内部にも存在することになる。

【0025】得られる架橋されたポリマー微粒子は、固形分濃度が、通常20～50重量%、好ましくは30～45重量%の分散物であり、その平均粒子径は、200nm以下（好ましくは1～100nmの範囲）である。またポリマー微粒子の40重量%分散液の粘度は、通常100～500cpsである。

【0026】本発明の色材受容層は、主として上記架橋されたポリマー微粒子及び水溶性樹脂から構成されている。そして、色材受容層中に含まれる架橋されたポリマー微粒子及び水溶性樹脂と比率は、重量比で1：1～1：10の範囲（ポリマー微粒子：水溶性樹脂）が好ま

しく、特に1：1～1：5の範囲が好ましい。

【0027】本発明の色材受容層には、上記水溶性樹脂と架橋されたポリマー微粒子に加えて、インクジェット記録用シートの走行性及び耐ブロッキング性を改善するため、マット剤として、コロイダルシリカ、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、白雲母、タルク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ベーマイト等の無機微粒子、あるいはポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子およびポリエチレン微粒子等の有機微粒子を含有させても良い。無機微粒子としては、シリカが好ましく、有機微粒子としてはポリメチルメタクリレート微粒子が好ましい。マット剤の色材受容層中の含有量は、0.01～5重量%が好ましい。

【0028】この色材受容層を主として構成する架橋されたポリマー微粒子や水溶性樹脂は、それぞれ単一素材でも良いし複数の素材の混合系でもよい。また色材受容層は主として上記架橋されたポリマー微粒子と水溶性樹脂からなるがそれ以外に粒子の分散性を高める為に各種の無機塩類、PH調整剤として酸アルカリを含んでいてもよい。また塗布適性や表面品質を高める目的で各種の界面活性剤を使用してもよい。またインクジェット記録に於いて色素を固定し耐水性を高める目的で媒染剤を使用してもよい。また表面の摩擦特性を低減する目的で各種のマット剤を含んでいてもよい。また色材の劣化を抑制する目的で各種の酸化防止剤、紫外線吸収剤を含んでいてもよい。さらに、蛍光増白剤を含んでいても良い。

【0029】上記色材受容層の形成は、例えば、上記樹脂、ポリマー微粒子等を含む水分散液（塗布液）を支持体（透明支持体または高光沢の不透明支持体）上に塗布、加熱乾燥することにより実施することができる。塗布は、例えばエアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法で行なうことができる。乾燥は、熱風乾燥機により通常50～180℃で1～20分間乾燥するが、90～150℃で2～15分間乾燥することが好ましい。また、塗布、乾燥後、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダー等で加熱、加圧下にロールニップ間を通すことにより、表面平滑性、透明性及び塗膜強度を向上させることが可能である。

【0030】このようにして得られる本発明の色材受容層は、平均粒子径が200nm以下の架橋されたポリマー微粒子が水溶性樹脂中に均一に分散されている。このため、インクジェット記録により噴射されたインクは、水溶性樹脂及びポリマー微粒子そして水溶性樹脂とポリマー微粒子の間隙に吸収されると推定される。従って、水溶性樹脂のみによるインクの吸収の場合は、水溶性樹脂の色材受容層が、膨潤又は軟化するため紙へのインク写りが大きい。本発明の色材受容層では水溶性樹脂が吸収するインクの量は少なくインク写りがほとんど発生

しない。特にポリマー微粒子がカチオン性またはアニオン性（特にカチオン性）である場合はインクとの親和性が良好でインク写り性等が向上する。また、通常インク写り性の改善に用いられる無機微粒子も使用する必要がないので、色材受容層の透明性も高く、OHP用シートの作成に好適に使用することができる。あるいは高い光沢度を有する支持体上に、本発明の透明性の高い色材受容層を設けた場合も、支持体の高光沢を損なうことなく、高い画質のインク画像を形成することができる。更に、本発明の色材受容層に含まれる架橋されたポリマー微粒子の平均粒子径は、200nm以下と極めて小さい為、特に可視光の低波長領域（400nm程度）の光を散乱させることがほとんどないことから、得られる画像*

(1) 色材受容層形成用塗布液の組成

ポリビニルアルコール10重量%水溶液

35重量部

(PVA210、クラレ(株)製)

アニオン性の架橋されたポリマー微粒子10重量%水分散液 15重量部

(平均粒子径：80nm、

炭素炭素二重結合を2個とリン酸塩基を有する乳化剤

により架橋されたアクリル樹脂微粒子、

荒川化学工業(株)製)

マット剤

1重量部

(サイロイド#620の4重量%水分散液、

富士デヴィソン化学(株)製)

界面活性剤

1重量部

(メガファックF-144Dの10重量%水分散液、

大日本インキ化学工業(株)製)

上記組成の材料を混合して色材受容層形成用塗布液を得た。

【0033】この塗布液を、表面がコロナ放電処理された100μmの厚みの二軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、バーコーターを用いて塗布し、熱風乾燥機により120℃で10分間乾燥した。これにより乾燥膜厚が8μmの色材受容層を形成した。こうしてポリエチレンテレフタレートに色材受容層が設けられたインクジェット記録用シートを得た。

【0034】【実施例2】実施例1において、アニオン性の架橋されたポリマー微粒子10重量%水分散液の代*

メラミン樹脂

4.5重量部

(スミレーズ#613の10重量%水分散液、

住友化学工業(株)製)

アミン塩酸塩

0.45重量部

(ACX-Pの5重量%水分散液、

住友化学工業(株)製)

を加えて色材受容層形成用塗布液を調製した以外は、実施例2と同様にしてインクジェット記録用シート作成した。

【0036】【比較例1】実施例1において、色材受容★

(1) 色材受容層形成用塗布液の組成

ポリビニルアルコール10重量%水溶液

150重量部

*の透明性が向上し画質も優れたものである。上記色材受容層が透明支持体上に設けられた本発明のインクジェット記録用シートは、色材受容層の透過率が高いので、シート自身も80%以上の透過率を有する。83%以上が好ましく、特に85%以上が好ましい。また400nmの光の透過率の80%以上が一般的で、83%以上が好ましい。また上記色材受容層が高光沢の不透明支持体上に設けられた本発明のインクジェット記録用シートは、シート表面の光沢率が70%以上であり、75%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。

【0031】

【実施例】

【0032】【実施例1】

※わりにカチオン性の架橋されたポリマー微粒子10重量%水分散液(平均粒子径：73nm、炭素炭素二重結合を2個と4級アンモニウム塩基を有する乳化剤により架橋されたポリスチレン微粒子、商品名「ミストパールC-100」荒川化学工業(株)製)を用いて色材受容層形成用塗布液を調製した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

【0035】【実施例3】実施例2において、実施例2の色材受容層形成用塗布液組成に、更にPVAの架橋剤として下記の材料：

★層形成用塗布液として下記の組成のものを使用した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

(PVA210(クラレ(株)製))
合成シリカ
(平均粒子径:20nm)
微粉末ガラス粉
水

80重量部

20重量部

310重量部

上記組成の材料を混合して色材受容層形成用塗布液を得た。

【0037】[比較例2]実施例1において、色材受容*

(1)色材受容層形成用塗布液の組成

ポリビニルピロリドン

4.5重量部

(PVPK-90(GAF社製))

ジベンジリデンソルビトール

4.5重量部

(ゲルオールD)

カチオンポリマー

1.0重量部

(4級アンモニウム塩含有アクリル樹脂、

PQ-10、総研化学(株)製)

DMF

90.0重量部

上記組成の材料を混合、溶解して色材受容層形成用塗布液を得た。

【0038】上記で得られた透明支持体に色材受容層が設けられたインクジェット記録用シートについて、以下の測定方法によってそのインクジェット適性を評価した。

(1)インク写り性

インクジェットカラープリンター(BJC-600J; キヤノン(株)製)により、記録用シートへの青のベタ印画し、10秒後にコピー用紙(PPC(電子写真複写機)用紙WR、富士ゼロックス(株)製)をゴムローラで接触押圧(条件:0.6kg/cmの線圧)した。そして、コピー用紙に転写されたインキ量を反射濃度計(X-rite、X-rite Incorporated社製)を用いてそのインキ画像部の反射濃度を測定することにより評価した。反射濃度の高い程、インキの転写量は多いことを示す。

(2)平行光線透過率

*層形成用塗布液として下記の組成のものを使用した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作製した。

※ヘイズメーター(HGM-2DP;スガ試験機(株)製)を用い平行光線透過率を測定した。

20 (3)400nmの光の透過率

分光光度計(瞬間マルチ測光システムMCPD-1000;大塚電子(株)製)を用い波長400nmの光の透過率を測定した。

(4)高湿下での画像の滲み

(1)と同一のプリンターを用いて、記録用シートに、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、ブルー、グリーン、レッドのベタ印画を行ない、印画した記録用シートを28℃、85%RHの環境下に3日間放置した。ベタ画像部の滲みの程度を下記のように評価した。

30 AA:ベタ画像部に滲みが見られない

BB:ベタ画像部の一部に滲み見られる

CC:ベタ画像部の相当部分で滲み見られる

【0039】上記評価結果を下記の表1に示す。

【0040】

【表1】

※
表1

	インク 写り性	透過率 (%)	400nm 透過 率 (%)	高湿下滲み
実施例1	0.17	86	84	BB
実施例2	0.15	87	85	AA
実施例3	0.15	87	84	AA
比較例1	0.20	14	--	CC
比較例2	0.65	82	--	AA

【0041】以下に支持体として高光沢の不透明支持体を用いた際の実施例及び比較例を記す。

【実施例4】実施例3において、支持体として下記の高

50 高光沢の不透明支持体を用いた以外は実施例3と同様にインクジェット記録用シート作成した。

【0042】<高光沢の不透明支持体>LBPK70重

量部とNBSP30重量部の混合パルプをダブルディスク
クリファイナーによりカナディアンフリーネス300m
lに叩解し、このパルプスラリーに下記の材料を添加し*

パルプ	100	重量部
エポキシ化ベヘン酸アミド	0.3	重量部
アルキルケテンダイマー	0.4	重量部
カチオンスターチ	1.0	重量部
ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン	0.2	重量部
カチオン性ポリアクリルアミド	0.5	重量部

【0044】得られた原紙に、下記の組成のサイズ剤 10※² 含浸付着させた。
(水溶液)をサイジングプレス処理により、30g/m※

ポリビニルアルコール	4	重量部
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.05	重量部
蛍光増白剤	0.6	重量部
消泡剤	0.005	重量部

【0045】次いで、得られたサイズ剤付着紙を、ソフトカレンダーにより厚さ200μmとなるようにカレンダー処理し、次いでマシンカレンダーによりカレンダー処理して厚さを175μmに調整した。その後原紙の裏面(ワイヤー面)にコロナ放電処理し、密度0.98g/cm³のポリエチレンを25μmの厚さにコーティングし、おもて面(フェルト面)にはコロナ放電処理した後、10重量%の酸化チタンを含有する密度0.94g/cm³のポリエチレンを30μmの厚さにコーティングして、不透明支持体を得た。

【0046】[実施例5] 実施例3において、支持体として下記の高光沢の不透明支持体を用いた以外は実施例3と同様にしてインクジェット記録用シート作成した。

【0047】<高光沢の不透明支持体>平均粒径0.9μmの炭酸カルシウムを15重量%含有したポリエステル樹脂(PET)を二軸延伸し、密度0.9g/cm³、SRa0.17μmの白色ポリエステルフィルムに得た。この白色ポリエステルフィルムの両面に、酸化錫を50重量%混練したポリエステル樹脂の溶剤溶液を固形分で0.3g/m²塗布、乾燥した後、表面電気抵抗を5×10⁸〜5×10⁹Ωの帯電防止層を形成した。

【0048】このフィルムの両面にコロナ放電処理を行った後、熔融押出機を用いて高密度ポリエチレン(密度0.960g/cm³、MI=13g/10分)を樹脂厚30μmで熔融押出しして、一方の帯電防止層上をポリエチレンの樹脂層で被覆した(この面を裏面と呼ぶ)★

(接着剤組成)

塩化ビニル/塩化ビニリデン/酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体	56	重量部
トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体	37	重量部
エポキシ化脂肪酸アルキルエステル(分子量約350)	7	重量部

こうして蒸着層付きフィルムを得た。

【0052】LBPK80重量部とNBSP20重量部の混合パルプをダブルディスククリファイナーによりカナ

*た後、抄紙して乾燥し、坪量180g/m²の原紙を得た。

【0043】

100	重量部
0.3	重量部
0.4	重量部
1.0	重量部
0.2	重量部
0.5	重量部

★ぶ)。次に、樹脂層を設けなかったもう一方の帯電防止層上に、熔融押出機を用いてアナターゼ型二酸化チタン15重量%及び微量の群青を含有した低密度ポリエチレン(密度0.923g/cm³、MI=7g/10分)を樹脂厚32μmで熔融押出しして、光沢面を有する樹脂層で被覆した(この面をおもて面と呼ぶ)。

【0049】裏面の高密度ポリエチレン樹脂層面をコロナ放電処理した後、帯電防止剤として酸化アルミニウム(アルミナゾール-100、日産化学工業(株)製)及び二酸化珪素(スノーテックス-0、日産化学工業(株)製)を重量比で1/2(アルミナゾール-100/スノーテックス-0)で水に分散して、乾燥後の重量で0.2g/m²となるように塗布した。上記のようにして、不透明支持体を得た。

【0050】[実施例6] 実施例3において、支持体として下記の高光沢の不透明支持体を用いた以外は実施例3と同様にしてインクジェット記録用シート作成した。

【0051】<高光沢の不透明支持体>平均粒径3μmのシリカを2重量%充填した厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを真空蒸着内に配置して真空度10⁻⁴トールの条件で真空蒸着を行なって、フィルムの表面に膜厚が600Åのアルミニウム蒸着膜を形成した。この蒸着膜の表面に、下記の組成の接着剤を酢酸エチルで希釈して乾燥後の塗布量が5g/m²となるように塗布し、100℃で2分間オープンで乾燥した。

ディアンフリーネス300mlに叩解し、このパルプスラリーに下記の材料を添加した後、抄紙して乾燥し、坪量160g/m²の原紙を得た。密度はアシンキャレン

ダーにより1.0g/cm³に調整した。

＊ ＊【0053】

パルプ	100	重量部
ステアリン酸ナトリウム	1.0	重量部
アニオンポリアクリルアミド	0.5	重量部
硫酸アルミニウム	1.5	重量部
ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン	0.5	重量部
アルキルケテンダイマー	0.5	重量部

【0054】得られた原紙の片面をコロナ放電処理した後、熔融押出機を用いて低密度ポリエチレン（密度0.923g/cm³、MI=7g/10分）を樹脂厚30μmで熔融押出して、紙の一方の面（おもて面）をポリエチレンの樹脂層で被覆した。次に、樹脂層を設けなかったもう一方の面をコロナ放電処理した後、熔融押出機を用いて高密度ポリエチレン（密度0.950g/cm³、MI=8g/10分）を樹脂厚30μmで熔融押

（接着剤組成）

ポリボンドAY-651A	100	重量部
（三洋化成工業（株）製）		
ポリボンドAY-651C	15	重量部
（三洋化成工業（株）製）		

この塗布面と、両面がポリエチレンでラミネートされた紙の低密度ポリエチレン面とを合わせて、圧力20kg/cmで加熱圧着した。を作製した。上記のようにして不透明支持体を得た。蒸着層を有する面がおもて面である。

【0056】【実施例7】実施例3において、支持体として、層厚130μmの炭酸カルシウム含有発泡ポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名：E-68L；東レ（株）製）の高光沢の不透明支持体を用いた以外は実施例3と同様にしてインクジェット記録用シート作成した。

【0057】【比較例3】実施例6の高光沢の不透明支持体上に、比較例1の色材受容層形成用塗布液を実施例1と同様に塗布してインクジェット記録用シートを作製した。

【0058】【比較例4】実施例6の高光沢の不透明支持体上に、比較例2の色材受容層形成用塗布液を実施例1と同様に塗布してインクジェット記録用シートを作製★

※出しして、樹脂層で被覆した（この面を裏面と呼ぶ）。こうして両面がポリエチレンでラミネートされた紙を作製した。

【0055】次に、先に作製した蒸着層付きフィルムの蒸着層を設けなかった側の表面に下記の組成のポリウレタン系二液タイプの接着剤を乾燥後の塗布量が3g/m²となるように塗布し、100℃で2分間オーブンで乾燥した。

★した。

【0059】上記で得られた高光沢の不透明支持体に色材受容層が設けられたインクジェット記録用シートについて、以下の測定方法によってそのインクジェット適性を評価した。

（1）インク写り性及び（3）高湿下での画像の滲みについては、前記と同様にして評価した。

（2）光沢度

上記実施例及び比較例で得られた高光沢の不透明支持体及び記録用シートについて、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って、光沢度を測定した。即ち、それぞれ試験片を6枚作成し、光沢度計（デジタル変角光沢計、スガ試験機（株）製）を用いて測定した。得られた測定値の平均値を光沢度とした。

【0060】上記評価結果を下記の表2に示す。

【0061】

【表2】

表2

	インク 写り性	光沢度（％）		高湿下滲み
		支持体	記録用シート	
実施例4	0.15	87	85	AA
実施例5	0.14	95	93	AA
実施例6	0.16	99	95	AA
実施例7	0.14	49	92	AA
比較例3	0.21	99	21	CC
比較例4	0.67	99	92	AA

【0062】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用シートは、支持体上に平均粒子径200nm以下の架橋されたポリマー微粒子及び水溶性樹脂からなる色材受容層が設けられている。この色材受容層は、優れたインキ吸収能があるのでインキ写り性が良好である。また、無機微粒子も使用しなくても、良好なインキ写り性を示すので、この色材受容層を有する本発明のインクジェット記録

用シートは透明性も高い。従って、本発明のインクジェット記録用シートはOHP用シート等の透明性が要求される画像シートの作成に好適に使用することができる。また、高い光沢度を有する支持体上に、本発明の透明性の高い色材受容層を設けた場合、支持体の高光沢を損なうことなく、高い画質のインキ画像を形成することができる。